

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 621 911

(21) N° d'enregistrement national :

87 14339

(51) Int Cl⁴ : C 06 B 25/18.

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19 octobre 1987.

(71) Demandeur(s) : SOCIETE NATIONALE DES POUDRES
ET EXPLOSIFS, SOCIETE ANONYME. — FR.

30 Priorité :

(72) Inventeur(s) : Jacques Boileau : Louis Jean Jacques Le-never

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 21 avril 1989.

73) Titulaire(s) :

60 Références à d'autres documents nationaux appartenés :

60 Références à d'autres documents nationaux appartenés :

74 Mandataire(s) : Bernard Pech.

54. Poudre propulsive à base de nitrocellulose et de dinitroglycolurile et son procédé de fabrication.

(57) L'invention concerne une poudre propulsive en grains à base de nitrocellulose et de dinitroglycourile. Le rapport pondéral du dinitroglycourile à la nitrocellulose sèche est préférentiellement compris entre 0,5 et 1.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de la poudre selon lequel le dinitroglycolurile est incorporé par malaxage à un pré-mélange constitué par la nitrocellulose, le stabilisant et une partie des solvants de malaxage. La pâte obtenue est ensuite filée et découpée en grains.

La poudre selon l'invention permet les mêmes applications qu'une poudre traditionnelle à simple base à la nitrocellulose mais est moins érosive que cette dernière.

2

Poudre propulsive à base de nitrocellulose et de dinitroglycolurile et son procédé de fabrication

La présente invention concerne le domaine des poudres propulsives pour armes de combat ou de chasse. Plus précisément l'invention concerne une poudre propulsive en grains à base de nitrocellulose et de dinitroglycolurile et un procédé de fabrication de cette poudre selon une technique dite "avec solvant".

Il existe actuellement trois grandes catégories de poudres propulsives pour armes : les poudres propulsives à simple base constituées essentiellement à partir d'une base énergétique : la nitrocellulose, les poudres propulsives à double base constituées essentiellement à partir de deux bases énergétiques : la nitrocellulose et une huile nitrée qui le plus souvent est la nitroglycérine, et enfin les poudres multibases qui, en plus, de la nitrocellulose et de l'huile nitrée contiennent un autre produit énergétique par exemple l'hexogène ou la nitroguanidine. Ces poudres et leurs procédés de fabrication sont bien décrits par exemple dans le tome 3 intitulé "Les poudres pour armes" de l'ouvrage "Les poudres, propergols et explosifs" de MM. J. Quinchon, J. Tranchant, M. Nicolas, paru en 1986 dans la collection "Techniques et Documentation" aux éditions "Lavoisier".

Comme il est indiqué en pages 166 et 167 du tome 3 de cet ouvrage

un problème important auquel est confronté l'homme de métier est celui de l'érosion du tube de l'arme, notamment dans les armes à grande cadence de tir. Pour résoudre ce problème l'homme de métier est constamment à la recherche de poudres "froides" qui évitent un échauffement trop important du tube de l'arme mais qui présentent néanmoins une force suffisante pour conférer des performances balistiques acceptables au projectile. Dans cette optique les poudres à double base ou les poudres multibases sont généralement à éviter car ce sont des poudres à température de combustion élevée en raison de la présence d'une huile nitrée. Les poudres les moins érosives sont donc à priori les poudres à simple base à la nitrocellulose.

Néanmoins, compte-tenu de la sophistication de plus en plus poussée des armes modernes, et du besoin de cadences de tir toujours plus élevées, notamment pour les armes antimissiles, l'homme de métier est toujours demandeur de poudres propulsives présentant une force au moins comparable à celle des poudres à simple base à la nitrocellulose mais encore moins érosives que ces dernières.

Le but de la présente invention est précisément de répondre à cette demande.

La présente invention concerne ainsi une poudre propulsive à base de nitrocellulose caractérisée en ce qu'elle contient comme deuxième base énergétique du dinitroglycolurile.

Le rapport pondéral du dinitroglycolurile par rapport à la nitrocellulose sèche est en général compris entre 0,2 et 2 et préférentiellement compris entre 0,5 et 1.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention la granulométrie du dinitroglycolurile est inférieure à 10 micromètres (10 microns).

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une poudre selon l'invention par malaxage des bases énergétiques en présence de solvants, filage, découpage, essorage, trempage à l'eau et séchage, caractérisé en ce que, pour réaliser le malaxage des bases énergétiques en présence des solvants, on commence par effectuer un pré-malaxage de la nitrocellulose en présence du stabilisant et d'une partie des solvants, puis on ajoute le dinitroglycolurile sous forme anhydre, les additifs éventuels et le complément de solvants et on malaxe le mélange ainsi constitué.

10

Selon une variante préférée du procédé le dinitroglycolurile est ajouté en plusieurs fois et l'on fait tourner le malaxeur entre chaque ajout de dinitroglycolurile.

15 Selon une autre variante préférée du procédé les trempages sont effectués dans de l'eau acidifiée dont le pH est compris entre 5 et 6.

La poudre selon l'invention présente, lors des tirs en armes, une force comparable à celle présentée par une poudre traditionnelle à simple base à la nitrocellulose mais son potentiel est inférieur à celui d'une telle poudre traditionnelle. La poudre selon l'invention est donc moins érosive qu'une poudre traditionnelle à simple base à la nitrocellulose tout en permettant les mêmes applications

25 que cette dernière.

On donne ci-après une description détaillée de l'invention.

Une poudre propulsive selon l'invention est donc une poudre à base de nitrocellulose contenant comme deuxième base énergétique à côté de la nitrocellulose du dinitroglycolurile.

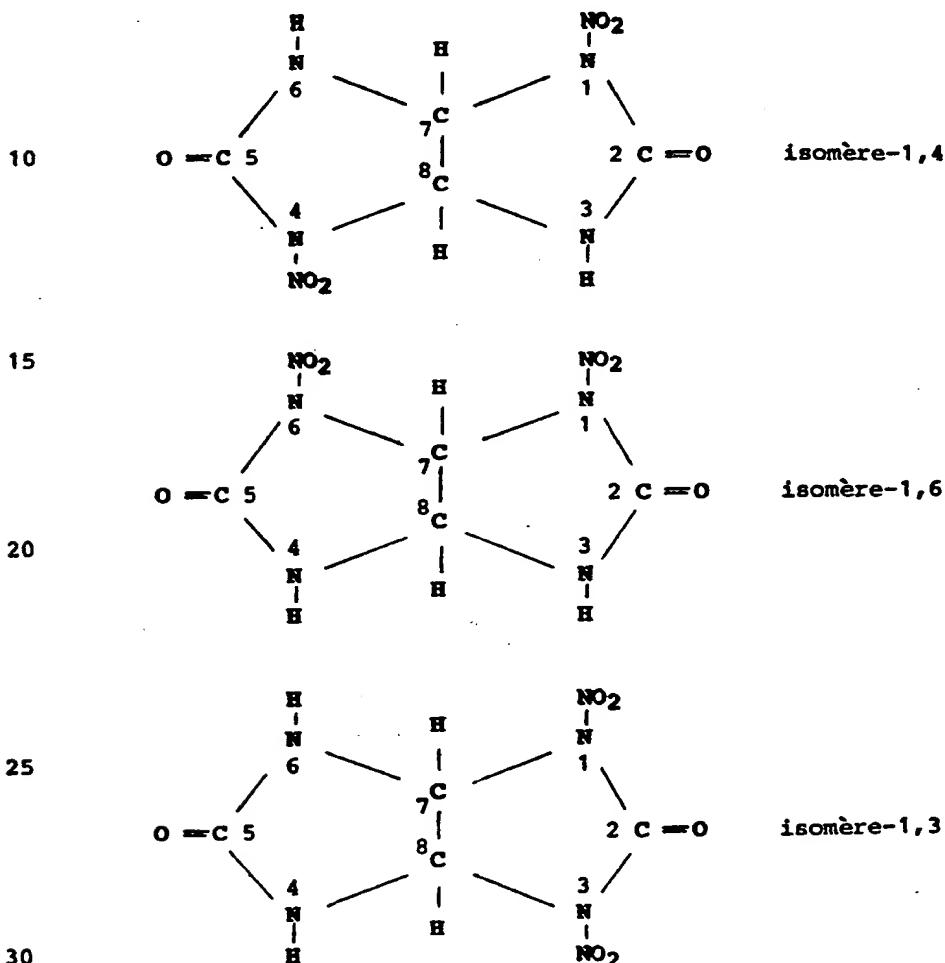
30 Comme nitrocellulose on peut utiliser toutes les nitrocelluloses habituellement utilisées dans la fabrication des poudres propulsives, c'est-à-dire les nitrocelluloses dont le taux d'azot se

4

situe en général entre 12,0 % et 13,8 %.

Le dinitroglycolurile est un composé organique contenant deux groupes nitro "-NO₂" et présentant 3 isomères chimiques dont les

5 formules sont données ci-dessous :



Les isomères-1,6 et -1,3 étant instables en présence d'eau et s'hydrolysant facilement, le dinitroglycolurile disponible commercialement est principalement constitué par l'isomère-1,4.

La synthèse du dinitroglycolurile s'effectue par nitration du glycolurile à l'aide d'acide nitrique absolu. Un procédé continu de synthèse du dinitroglycolurile est par exemple décrit dans le brevet français 2 429 218 au nom de la demanderesse.

5

Le rapport pondéral du dinitroglycolurile par rapport à la nitrocellulose sèche est en général compris entre 0,2 et 2 et préférentiellement ce rapport est compris entre 0,5 et 1.

10 Selon une autre variante préférée on utilise un dinitroglycolurile de fine granulométrie, inférieure à 10 micromètres (10 microns).

A côté des bases énergétiques, la poudre contient habituellement un stabilisant de la nitrocellulose comme la diphenylamine ou la 15 nitro-2 diphenylamine. Une poudre selon l'invention peut également contenir les divers additifs habituellement utilisés par l'homme de métier dans la fabrication des poudres à simple base à la nitrocellulose comme par exemple des plastifiants tels que les phtalates de diéthyle ou dioctyle ou le dinitrotoluène, des agents 20 anti-lueur comme le sulfate de potassium ou la cryolithie de potassium, des modérateurs de combustion comme le camphre ou la centralite.

25 L'invention concerne également un procédé de fabrication des poudres propulsives selon l'invention par malaxage des bases énergétiques en présence de solvants, filage, découpage, essorage, trempage à l'eau et séchage.

30 Selon une première caractéristique essentielle du procédé selon l'invention, pour obtenir un mélange intime et homogène des deux bases énergétiques lors du malaxage, on commence par effectuer un pré-malaxage de la nitrocellulose seule en présence d'une partie des solvants et éventuellement du stabilisant. Comme solvants on utilise les mélanges usuels dans la fabrication des poudres à simple base à la nitrocellulose à savoir les mélanges éther éthy-

35

lique/alcool éthylique ou éther éthylique/acéton .

La quantité de solvants utilisés lors du pré-malaxage est la quantité habituellement utilisée pour le malaxage de la quantité correspondante de nitrocellulose. La durée du pré-malaxage est en général de 90 minutes de manière à obtenir une pâte homogène de nitrocellulose déjà partiellement gélatinisée. On arrête alors le malaxeur et on introduit le dinitroglycolurile qui, de manière impérative, doit être parfaitement anhydre. De manière préférée le dinitroglycolurile est ajouté "en pluie", par fractions successives en laissant tourner le malaxeur environ 15 minutes entre chaque ajout.

Lorsque l'adjonction de dinitroglycolurile est terminée, on rajoute le complément de solvants, les additifs éventuels et le cas échéant un sel soluble comme le nitrate de potassium destiné, après élimination lors du trempage à rendre la poudre poreuse. La quantité pondérale totale de solvants utilisés doit être supérieure à la masse totale de nitrocellulose sèche et de dinitroglycolurile utilisés et il est inutile que cette quantité pondérale soit supérieure à 150 %. Préférentiellement la quantité pondérale totale de solvants est comprise entre 120 % et 140 % de la masse totale des deux bases énergétiques. On malaxe alors le mélange ainsi constitué pendant au moins une heure.

La pâte ainsi obtenue est alors filée et découpée en grains. Par filage il faut entendre soit une véritable opération de filage effectuée à la presse, soit une extrusion à l'aide d'une extrudeuse ou d'une boudineuse.

Après découpage, les grains de poudre sont essorés à l'air puis subissent un trempage à l'eau pour éliminer les solvants et éventuellement les sels solubles dans le cas où l'on cherche à obtenir une poudre poreuse. Sans que cette condition soit absolument impérative, il est recommandé, pour éviter toute dégradation du dini-

troglycolorile, d'effectuer ce trempage dans de l'eau légèrement acidifiée. Pour acidifier l'eau de trempage on utilisera avantageusement un acide minéral fort, de préférence l'acide nitrique. Un pH compris entre 5 et 6 convient particulièrement bien pour 5 effectuer les opérations de trempage.

Après trempage les grains de poudre sont séchés de manière traditionnelle. On obtient ainsi des grains de poudre brute qui pourront, généralement, subir les opérations de finition traditionnellement pratiquées pour les poudres à simple base à la nitrocellulose, à savoir une opération de lissage au cours de laquelle on incorpore à la surface des grains de poudre un modérateur de combustion comme le camphre ou la centralite et une opération de graphitage au cours de laquelle on enrobe les grains de poudre 10 avec du graphite pour faciliter l'écoulement de l'électricité statique. 15

Les poudres selon l'invention se situent au point de vue de leur force au même niveau que les poudres traditionnelles à simple base 20 à la nitrocellulose. Elles peuvent donc être utilisées dans les mêmes conditions de chargement que ces dernières et permettent d'obtenir les mêmes performances balistiques du projectile, mais ayant un potentiel plus faible que les poudres à base de nitrocellulose seule, leur combustion échauffe moins le tube de l'arme 25 dont la durée de vie se trouve ainsi allongée.

Il a été de plus constaté par la demanderesse que les poudres selon l'invention présentent deux qualités particulièrement intéressantes : une bonne stabilité chimique et une bonne résistance à 30 l'humidité.

Cette dernière constatation est plutôt surprenante dans la mesure où le dinitroglycolorile pur est un corps hydrolysable dans certaines conditions et où il n'était pas évident qu'il conduirait à 35 des poudres résistant bien à l'humidité.

Il a par ailleurs été constaté que le dinitroglycolurile permet, comme additif à la nitrocellulose, de conserver la force volumique des poudres à simple base à la nitrocellulose, ce qui n'est pas le cas de la nitroguanidine lorsqu'elle est ajoutée seule à la nitro-cellulose.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

10 Exemple 1 (les parties sont indiquées en poids)

On a fabriqué une poudre poreuse selon l'invention.

Dans un malaxeur de type Werner on introduit 50 parties en poids
15 de nitrocellulose ayant un taux d'azote de 13,20 %, 100 parties
d'un mélange éther éthylique/alcool éthylique titrant 56° Beaumé
et 1,10 parties de diphenylamine. On fait tourner le malaxeur
pendant 90 minutes puis on rajoute en deux fois 50 parties en
20 poids de dinitroglycolurile en faisant tourner le malaxeur
15 minutes entre les deux ajouts.

Le dinitroglycolurile présentait les caractéristiques suivantes :

- matières volatiles : 0,09 %
- acidité : 31 milliéquivalents/kg
- 25 - granulométrie moyenne : 3,6 microns
- taux d'azote : 11,9 %
- stabilité sous vide : 1,3 cm³/g pour 100 heures à 100° C

On ajoute alors 35 parties d'un mélange éther éthylique/alcool
30 éthylique à 56° Beaumé et 60 parties de nitrate de potassium et on
fait tourner le malaxeur pendant 75 minutes.

La pâte ainsi obtenue est filée à la presse sous 160 bars
(160 x 10⁵ Pa) en brins de 2 mm de diamètre qui sont découpés en
35 disques de 0,22 mm d'épaisseur.

Les disques ainsi obtenus sont essorés à l'air puis trempés pendant 16 h à 60°C dans de l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique dont le pH était de 5,6. Les disques alors poreux sont séchés en étuve à 60° C puis simplement graphités.

5

La poudre ainsi obtenue présente les caractéristiques suivantes :

potentiel	: 853 cal/g soit 3560 J/g
masse volumique apparente	: 340 g/dm ³

10 Cette poudre a été mise en atmosphère humide ayant un degré hygrométrique de 90 %. L'humidité d'équilibre de la poudre est de 1,30 %.

15 On a alors chargé des douilles d'essai avec la poudre ainsi conditionnée en atmosphère humide. Les conditions de chargement étaient les suivantes :

masse du projectile : 32 g
masse de poudre : 1,60 g

20 Les résultats de tir ont été les suivants :

25	Température	Vo	Pmax
			(1 bar = 10 ⁵ Pa)
	+ 21° C	375 m/s	665 bars
	- 20° C	352 m/s	577 bars
30	+ 50° C	388 m/s	843 bars

Vo : vitesse du projectile à la bouche du tube

Pmax : pression maximale dans la chambre du tube mesurée par capteur piézoélectrique

35

Enfin on a fait subir à la poudre sel n°1 l'invention l'épreuve de stabilité sous vide à 90° C. Cette épreuve consiste à chauffer sous vide à 90° C pendant 20 jours un échantillon de 5 g de poudre et à mesurer le volume gazeux des gaz de décomposition recueillis.

5

On trouve avec cette poudre 2,0 cm³, valeur qui se compare favorablement à celles des poudres classiques qui se situent entre 2 et 5 cm³.

10 De cet exemple il ressort nettement que la poudre selon l'invention conduit à des performances balistiques analogues à celles d'une poudre traditionnelle à la nitrocellulose, mais cela pour un potentiel nettement plus faible.

15 Exemple 2 (toutes les parties sont indiquées en poids).

On a fabriqué une autre poudre selon l'invention.

20 Dans un malaxeur de type Werner on introduit 100 parties en poids de nitrocellulose ayant un taux d'azote de 13,20 %, 96 parties d'un mélange éther éthylique/alcool éthylique à 56° Beaumé et 1,5 parties de nitro-2 diphenylamine. On laisse tourner le malaxeur pendant 90 minutes de manière à obtenir une pâte homogène.

25 On rajoute ensuite en deux fois 23 parties de dinitroglycolurile de même qualité que dans l'exemple 1, en faisant tourner le malaxeur 15 minutes entre les deux ajouts.

30 On ajoute alors 40 parties d'un mélange éther éthylique/alcool à 56° Beaumé et 0,8 parties de cryolithe de potassium et on fait tourner le malaxeur pendant 75 minutes.

35 La pâte ainsi obtenue a été étirée en filière à 7 broches, de dimensions 3,9 mm x 0,3 mm sous une pression comprise entre 60 et 80 bars soit 60×10^5 Pa et 80×10^5 Pa.

Les brins de poudre ainsi filés ont été découpés en grains, essorés pendant 24 heures à l'air libre, trempés pendant 48 heures en eau légèrement acidulée à l'acide nitrique ($pH = 5,6$) et séchés en étuve à 60°C pendant 16 heures.

5

On obtient ainsi des grains cylindriques à 7 trous de poudre non lissée qui présentent les caractéristiques suivantes :

	- masse volumique apparente	: 879 g/dm ³
10	- longueur d'un grain	: 3,22 mm
	- diamètre d'un grain	: 2,37 mm
	- diamètre d'un trou	: 0,08 mm
	- web	: 0,53 mm
	- potentiel	: 938 cal/g soit 3930 J/g
15	- alcool résiduel	: 0,13 %
	- éther résiduel	: 0,05 %
	- nitro-2 diphenylamine	: 1,52 %

Après lissage en drageoir avec 1 % de camphre on obtient des grains de poudre présentant les caractéristiques suivantes :

	- masse volumique apparente	: 1 014 g/dm ³	lumineuse appara
	- potentiel	: 889 cal/g soit 3 730 J/g	
	- alcool résiduel	: 0,14 %	
25	- éther résiduel	: 0,05 %	
	- camphre	: 1,04 %	

Cette poudre convient bien pour une munition de 30 mm.

30

Revendications

- 5 1) Poudre propulsive à base de nitrocellulose caractérisé en ce qu'elle contient comme deuxième base énergétique du dinitroglyco-
lurile.
- 10 2) Poudre selon la revendication 1 caractérisée en ce que le rapport pondéral du dinitroglycolurile par rapport à la nitrocellulose sèche est compris entre 0,2 et 2.
- 15 3) Poudre selon la revendication 2 caractérisée en ce que le rapport pondéral du dinitroglycolurile par rapport à la nitrocellulose sèche est compris entre 0,5 et 1.
- 20 4) Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la granulométrie du dinitroglycolurile est inférieure à 10 micromètres.
- 25 5) Procédé de fabrication d'une poudre propulsive selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 par malaxage des bases énergétiques en présence de solvants, filage, découpage, essorage, trempage à l'eau et séchage, caractérisé en ce que, pour réaliser le malaxage des bases énergétiques en présence des solvants, on commence par effectuer un pré-malaxage de la nitrocellulose en présence du stabilisant et d'une partie des solvants, puis on ajoute le dinitroglycolurile sous forme anhydre, les additifs éventuels et le complément de solvants et on malaxe le mélange ainsi constitué.
- 30 6) Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le dinitroglycolurile est introduit en plusieurs fois et en ce que l'on fait tourner le malaxeur entre chaque ajout de dinitroglycolurile.
- 35 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 6 caractérisé en ce que les trempages sont effectués dans de l'eau

13

acidifiée.

8) Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que les trempages sont effectués dans de l'eau dont le pH est compris
5 entre 5 et 6.

10

15

20

25

30

35